

MoSi₂-Si 複合体薄膜のホール係数の温度依存性Temperature dependence of Hall coefficients for MoSi₂-Si-Composite Thin Films同志社理工¹, °木谷 僚介¹, 佐藤 祐喜¹, 吉門 進三¹Doshisha Univ.¹, °Ryosuke Kitani¹, Yuuki Sato¹ and Shinzo Yoshikado¹

E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

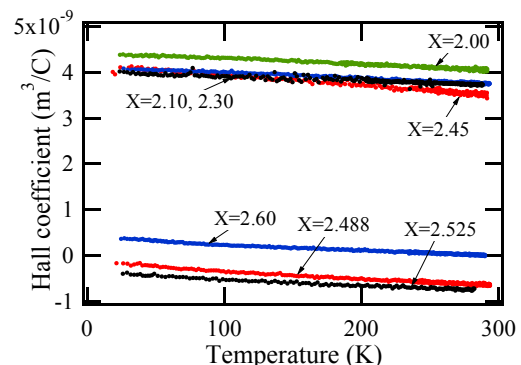
【緒言】二珪化モリブデン(MoSi₂)と珪素(Si)を用いて高周波(RF)マグネトロンスパッタ法により耐酸化性能の高い複合薄膜(MoSi_x, 2.00≤*x*≤2.60, *x*はターゲットの組成)を成膜・評価を行ないおおよ以下の結果を得た。MoSi_x複合体薄膜の結晶構造は2.00≤*x*≤2.475では6方晶のみとなり, 2.50<*x*≤2.60は6方晶と未知相との複合相となり, *x*=2.4875付近では完全な未知相のみとなる。組成分析の結果, *x*=2.4875で成膜した膜のSiの組成がほぼ2.5であったことから約900°Cで安定な珪化モリブデンの未発見の化合物MoSi_{2.5}の存在が示唆された。抵抗率ρ(*T*)の温度係数が正と負の, 2つの伝導過程が存在する。室温におけるホール係数の測定により, キャリアは電子と正孔の両方であり, *x*の変化に対して*x*=2.5付近では*N*型伝導を示し, それ以外では*P*型の伝導を示す。抵抗率の正の温度係数を示す温度依存性は大きめにGrüneisen-Bloch(GB)の伝導理論で説明され, 負の温度係数はMott 等により提案されたvariable range hopping (VRH)理論で説明できる可能性がある[1]。しかし, 膜の結晶構造および組成は基板温度に大きく依存することがわかった。また現時点では, ρ(*T*)の温度依存性とキャリア濃度の温度依存性の関係, 各伝導過程とキャリアの種類との関係が不明である。本研究の目的は, 確認のために成膜時の設定基板温度と実際の基板温度を出来る限り一致させること, またホール係数の温度依存性を測定することにより, 以上の不明な点を明らかにすることである。

【実験方法】Mo と Si のモル比が Mo:Si = 1:*x* (2.00≤*x*≤2.60)となる MoSi₂ と Si の混合粉末をターゲットとし, RF マグネトロンスパッタによりサファイア基板 (c 面) 上に MoSi_x 複合体薄膜を作製した。放電周波数 13.56 MHz, 放電電力 200 W, Ar ガス圧力 0.27 Pa, 基板温度 700°C, 放電時間 2 h とした。直列四探針法 (探針間隔 1.4 mm)を用いて抵抗率を 25–473 K の温度範囲で, 約 10⁻³ Pa の圧力下で抵抗率を測定した。MoSi_x 複合体薄膜の結晶構造解析には粉末 X 線回折を, 膜厚測定には走査型電子顕微鏡, 元素分析にはエネルギー分散型 X 線分光装置を用いた。また, ホール係数の温度依存性を測定した。磁束密度 0.368 T とし, 直流定電流法および 10 Hz–100kHz までの交流定電流法により 25 K から約 300 K の温度範囲で測定した。

【実験結果・考察】XRDと表面観察より, 2.00≤*x*≤2.45では6方晶のみとなり, *x*=2.475および2.50≤*x*≤2.525ではXRDでは6方晶を示したが表面観察により6方晶と未知相の混合相, 2.55≤*x*≤2.60でXRDでは未知相と微量の6方晶の混合相であることがわかった。また*x*=2.4875では未知相のみであった。*x*=2.475付近の狭い範囲の*x*を挟んで, *x*の変化に対して結晶構造は6方晶から未知相へと急激に変化することがわかった。直流定電流法および10 Hz–100kHzまでの交流定電流法により測定されたホール係数*R*_Hは全測定温度範囲においてほぼ一致した。これより測定へのエッチングスハウゼン効果の寄与はほぼないことがわかった。*R*_Hの温度依存性をFig.1に示す。*R*_Hは温度変化に対して単調な変化を示した。2.00≤*x*≤2.475の6方晶に対して*R*_Hは*x*に対してほぼ同じ大きさの正の値を示し, キャリアとして正孔が大勢を占めること, 2.4875≤*x*≤2.525の未知相に対して*R*_Hは, 大きさが正の場合の1/6–1/10程度の負の値を示し, キャリアとして電子が大勢を占めること, *x*=2.60で*R*_Hはより小さい正の値を示した。もし, キャリアが2種 (2バンド) あるいはそれ以上 (マルチバンド) 存在する場合には*R*_Hの温度依存性はそれぞれのキャリアに対する導電率の温度依存性に大きく依存する。

*x*の変化に対して抵抗率は温度に対して異なった依存性を示すはずであるが, *R*_Hはそれを反映していない。また, 異なる相が混在している場合には全*R*_Hはそれぞれの相のホール係数の体積比の重みをつけた和で表され, 加成則が成立する。以上より, すべての*x*について, キャリアはほぼ1種のみであり, 2.00≤*x*≤2.475ではほぼ1種 (単バンド) の電子のみとなり, GBおよびVRH理論で説明されるとする2つの伝導過程は1種のキャリアによるものであることがわかった。

[1] 木谷, 吉門他, 第 36 回応用物理学会春期学術講演会 20a-PA1-3 (2014)。

Fig. 1 Hall coefficients of MoSi_x-thin films